Ueber

Dimethylaethylbenzol

und

Dimethyldiaethylbenzol

dargestellt

aus

Meta- und Paraxylol.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Bruno Löwenstein

aus Berlin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1882.

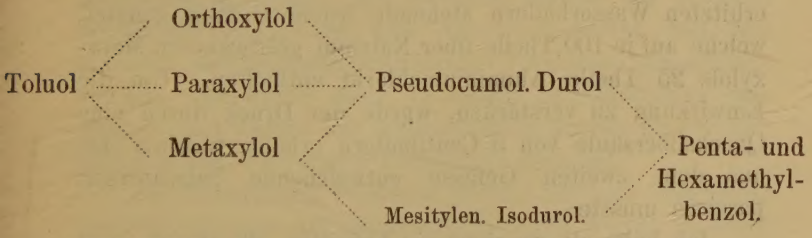
Friedel und Crafts machten im Jahre 1877 die interessante Entdeckung, dass, wenn Alkylchloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen zusammentreffen, sich Salzsäure entwickelt und die Reste zusammentreten. So wurde aus Methylchlorid und Benzol Salzsäure und Toluol erhalten.[1])

$$CH_3\ Cl + C_6H_6 = H\,Cl + C_6H_5 . CH_3.$$

Dieselben Chemiker und später Crafts und Ador beobachteten auch bei der Anwendung anderer Chloride ähnliche Erscheinungen.

Die ersten Versuche von Friedel und Crafts, bei welchen dieselben eine Methylgruppe in den Benzolkern einführten, wurden von Ador und Rilliet fortgeführt, indem diese das Benzol weiter methylirten und so Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol darstellten.[2])

In neuerer Zeit hat Jacobsen die Methylirung reiner Kohlenwasserstoffe einer eingehenden Untersuchung unterworfen und hierbei die von Ador und Rilliet gemachten Beobachtungen näher besprochen. Die methylirten Kohlenwasserstoffe waren: Toluol, die drei Xylole, Mesitylen, Pseudocumol, Durol und Isodurol.[3]) Für die Resultate der Einwirkung des Methylchlorids giebt Jacobsen folgendes Schema an:



[1]) Berl. Ber. X. 1180.
[2]) Berl. Ber. XI. 1627 und XII. 329.
[3]) Berl. Ber. XIV. 2624.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, vermittelst der eben besprochenen Aluminiumchlorid-Reaction einige noch wenig oder gar nicht bekannte Kohlenwasserstoffe, welche zugleich Methyl- und Aethylgruppen enthalten, darzustellen und eingehender zu untersuchen.

So viel mir bekannt, ist die Aethylgruppe durch die Aluminiumchlorid-Reaction überhaupt noch nicht in den Benzolkern eingeführt.

Auf anderem Wege sind dergleichen Kohlenwasserstoffe allerdings schon erhalten worden, auf deren nähere Besprechung ich später eingehen werde.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich reines Metaxylol und reines noch bei Zimmertemperatur festbleibendes Paraxylol, welche ich mir aus gewöhnlichem käuflichem Xylol nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren bereitet hatte.[1])

Darstellung

des Dimethylaethylbenzol und des Dimethyldiaethylbenzol aus Metaxylol.

In einem Glaskolben entwickelte ich Aethylchlorid und leitete dieses durch zwei in erwärmtem Wasser stehende Wulf'sche Flaschen, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit Schwefelsäure zur Hälfte gefüllt war. Das so gewaschene und getrocknete Glas wurde durch zwei in erhitzten Wasserbädern stehende irdene Gefässe geleitet, welche auf je 100 Theile über Natrium getrockneten Metaxylols 25 Theile Aluminiumchlorid enthielten. Um die Einwirkung zu verstärken, wurde der Druck durch eine Quecksilbersäule von 5 Centimetern erhöht, welchen das aus dem zweiten Gefässe entweichende Salzsäuregas passiren musste.

Ich habe als zweckmässig befunden, die Wasch- und Trockenflaschen zu erwärmen, um möglichst wenig von

[1]) Berl. Ber. X. 1009.

dem bei gewöhnlichem Druck sich schon bei 0° condensirenden Aethylchlorid zu verlieren, und habe in den dreimal tubulirten Flaschen lange Sicherheitsrohre angebracht, um einen etwa zu stark werdenden Druck beobachten und durch Verkleinerung der Quecksilbersäule reguliren zu können. Ferner ist es gut, zur Aufnahme des Kohlenwasserstoffes und Aluminiumchlorids irdene Gefässe und nicht Glaskolben anzuwenden, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass Glas bei der energischen Reaction stark angegriffen und rissig wird. Die Glasröhren, welche das Gas in das Gemisch von Aluminiumchlorid und Xylol einführen, müssen, weil sie sich leicht verstopfen, an ihrem unteren Ende erweitert werden, oder man muss sogenannte Destillationsrohre mit ihrem weiten Theile in das Gemisch hineinragen lassen Zur Aufnahme des Quecksilbers benutzte ich eine durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossene Flasche. Durch die eine Durchbohrung ragte ein Glasrohr in das Quecksilber hinein und liess sich zur Regulirung des Druckes bequem auf- und niederschieben; durch die andere Durchbohrung war ein kurzes Glasrohr gesteckt, welches das entweichende Salzsäuregas in einen gut ziehenden Abzug führte.

Nach je drei Stunden wurde der Entwickelungskolben des Aethylchlorids frisch beschickt, nach 24 Stunden wurden die Xylol und Aluminiumchlorid enthaltenden Gefässe umgeschaltet und nach 48 Stunden die Einwirkung unterbrochen. Nach dem Erkalten konnte der Kohlenwasserstoff leicht von dem Aluminiumchlorid und den nebenbei entstandenen schmierigen Producten abgegossen werden, und wurde dann in einem Scheidetrichter mit Wasser und darauf mit kohlensaurem Natron geschüttelt und von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Die schmierigen Producte wurden für sich behandelt, das überschüssige Aluminiumchlorid durch Wasser zersetzt, der sich abscheidende Kohlenwasserstoff von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und nach der Reinigung dem zuerst abgegossenen Kohlenwasserstoff zugefügt. Nach dem

Trocknen über Chlorcalcium und schliesslich über Natrium erhielt ich eine fast farblose Flüssigkeit, welche ich nunmehr der fractionirten Destillation am Colonnen-Apparate unterwarf.

Nur wenig unangegriffenes Metaxylol erhielt ich zurück, und nach mehrfachem sorgfältigem Fractioniren gingen die grössten Mengen zwischen 180 und 185° und zwischen 190 und 200° über. Ich vermuthete demnach, ein einfach und ein doppelt aethylirtes Metaxylol erhalten zu haben.

Höher aethylirte Xylole müssen sich in kleinen Quantitäten auch gebildet haben, denn die letzten Mengen des Kohlenwasserstoffes gingen zwischen 220 und 230° über.

Dimethylaethylbenzolsulfonsäure.

$C_6H_2(CH_3)_2C_2H_5SO_3H$.

Der von 175 bis 185° übergehende Theil des Kohlenwasserstoffes wurde mit Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure zugefügt war, so lange geschüttelt und erwärmt, bis er sich zu einer hellbraunen Flüssigkeit gelöst hatte. Die Flüssigkeit wurde langsam in Wasser eingetragen und 24 Stunden der Winterkälte ausgesetzt. Ich erhielt zwei Sulfonsäuren, eine fest, die andere flüssig, welche sich leicht durch Absaugen von einander trennen liessen. Es ist selbstverständlich, dass die abgesaugte flüssige Sulfonsäure noch feste Sulfonsäure gelöst enthalten musste, weil sie auch die Mutterlauge der festen Sulfonsäure mit aufgenommen hatte.

Die feste Sulfonsäure wurde mehrfach umkrystallisirt und durch langsames Verdunsten der Mutterlauge unter der Luftpumpe in schön ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten.

Salze

der krystallisirten Dimethylaethylbenzolsulfonsäure.

Dimethylaethylbenzolsulfonsaures Baryum.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3)_2 Ba.$

Die Sulfonsäure wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem kohlensaurem Baryt versetzt; hierauf wurde stark erwärmt, filtrirt, der Filterrückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat bis zur Krystallisation des in ihm enthaltenen sulfonsauren Baryumsalzes eingedampft.

Das Dimethylaethylbenzolsulfonsaure Baryum ist sehr schwer löslich und krystallisirt wasserfrei in kleinen glänzenden rechtwinkligen Blättern.

0,8102 Gr. der bei 160° getrockneten Substanz ergaben:

0,345 Ba SO_4, also 0,20 Ba.

Berechnet	Gefunden
24,3	24,4

Procent Ba.

Dimethylaethylbenzolsulfonsaures Kupfer.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3)_2 Cu + 3 H_2 O.$

Aus dem Baryumsalze erhielt ich durch Fällung des Baryums mit schwefelsaurem Kupfer das Kupfersalz, welches nach einmaligem Umkrystallisiren sich in blaugrünen Blättchen mit drei Molekülen Krystallwasser abschied.

Auch andere Salze dieser Sulfonsäure krystallisiren sehr schön, so das Kobaltsalz in mattrose Nadeln und das Zinksalz in derben weissen Nadeln.

Dimethylaethylbenzolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3 Na.$

Das Natriumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Behandlung desselben mit schwefelsaurem Natrium erhalten. Es ist sehr leicht löslich, so dass es sich nicht krystallisiren lässt.

Dimethylaethylbenzolsulfamid der kryst. Sulfonsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_2 NH_2.$

Staubtrockenes Natriumsalz wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zusammengerieben und das entstandene Chlorid bei Vermeidung der Erwärmung in überschüssige Ammoniak-Flüssigkeit eingetragen. Nach 24 Stunden wurde mit Salzsäure angesäuert und das schwachgelblich gefärbte Sulfamid auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Sulfamid in breiten, farblosen, fächerförmig gruppirten Nadeln, welche in Alkohol sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich waren. Schmelzpunkt: 126°.

Sulfaminxylylsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 SO_2 NH_2 CO_2 H.$

Einen Theil des Sulfamids löste ich in vielem Wasser, dem ich etwas Kalihydrat zugefügt hatte, trug bei einer Temperatur von circa 90° nach und nach die doppelte Gewichtsmenge übermangansauren Kalis ein und erwärmte so lange, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hatte. Nach dem Abfiltriren setzte ich zu dem Filtrat so viel Salzsäure, dass dasselbe noch schwach alkalisch blieb, worauf sich in der Kälte das noch unangegriffene Sulfamid abschied, von welchem wiederum abfiltrirt wurde. Nunmehr

dampfte ich stark ein und schied mit Salzsäure die Sulfaminsäure ab, welche, nachdem sie durch das Kalksalz und einmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, in kleinen Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt: 208°.

Dimethylaethylbenzol aus Metaxylol.

$C_6 H_3 (CH_3)_2 C_2 H_5$.

Ein zweiter Theil des Sulfamids wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohre 2 Stunden lang mit Salzsäure auf 185° erhitzt und so der Kohlenwasserstoff abgesprengt, dieser im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit kohlensaurem Natrium geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt.

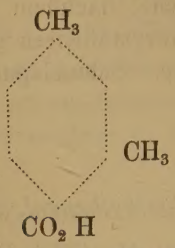
Ich erhielt so eine leichtbewegliche, farblose, bei —10° nicht fest werdende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181°.

Oxydation des Dimethylaethylbenzols.

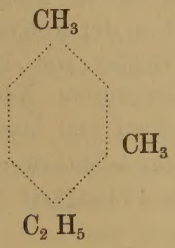
Dimethylaethylbenzol brachte ich mit circa dem 20- bis 30fachen Volumen eines Gemisches von einem Theil Salpetersäure auf 5 Theile Wasser zusammen und kochte dies 36 Stunden an einem Rückfluss-Kühler. Nach dem Erkalten schüttelte ich die Flüssigkeit mit Aether aus und diesen wieder mit kohlensaurem Natrium. Den Aether destillirte ich ab, erwärmte den Rest in einem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure, und destillirte hierauf mit Wasserdämpfen. Mit den Wasserdämpfen ging eine leichtflüchtige Säure über, welche an Kalk gebunden und eingedampft wurde. Ich erhielt das characteristische Kalksalz der Xylylsäure und aus diesem die bei 126° schmelzende Xylylsäure selbst.

$C_6 H_3 (CH_3)_2 CO_2 H$.

Da der Xylylsäure die Stellung:



zukommt, so muss auch das aus Metaxylol dargestellte Dimethylaethylbenzol die Constitution



besitzen.

Baryumsalz der flüssig bleibenden Sulfonsäure.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3)_2 Ba.$

Die flüssige Sulfonsäure und die in ihr enthaltene Mutterlauge der festen Sulfonsäure wurden mit überschüssigem kohlensaurem Baryt versetzt, und nach dem Erwärmen bis nahe zum Sieden wurde abfiltrirt. Durch wiederholtes Erkalten- und Auskrystallisirenlassen trennte ich das sehr schwer lössliche Baryumsalz der festen von dem der flüssigen Sulfonsäure, dampfte fast zur Trockene ein und übergoss das zuerst nicht deutlich krystallisirende Salz mit wenig kaltem Wasser, worin es sich fast gänzlich löste, filtrirte ab und dampfte nunmehr ganz zur Trockene ein. Bei vorsichtiger Krystallisation erhielt ich dieses Salz in kleinen farblosen Schuppen.

0,6402 Gr. der bei 150° getrockneten Substanz ergaben:
0,277 Ba SO_4, also 0,1606 Ba.

Berechnet	Gefunden
24,3	25,00

Procent Ba.

Dimethylaethylbenzolsulfamid der flüssig bleibenden Sulfonsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_2 NH_2$.

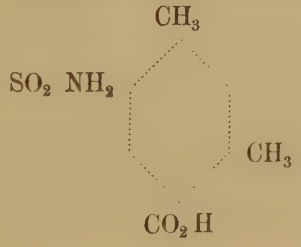
Aus dem Baryumsalz stellte ich das wiederum sehr leicht lösliche Natriumsalz dar, aus diesem mit Phosphorpentachlorid das Chlorid und durch Eintragen desselben in Ammoniak das Sulfamid, welches in langen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt: 66°.

Sulfaminxylylsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 SO_2 NH_2 CO_2 H$.

Durch Oxydation des eben beschriebenen Sulfamids mit übermangansaurem Kali stellte ich eine Sulfaminsäure dar, welche in kleinen Nadeln krystallisirte und ein strahlenförmig krystallisirendes Kaliumsalz ergab. Schmelzpunkt der Säure: 232°.

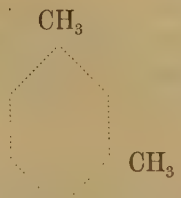
Bei der Oxidation des Pseudocumolsulfamids erhielten in einer neueren Arbeit Jacobson und Meyer als Hauptproduct eine Sulfaminxylylsäure von der Stellung:



vom Schmelzpunkt 268°, welche ein in grossen Tafeln krystallisirendes Kaliumsalz liefert. Nebenbei hatten sich noch zwei Säuren gebildet, deren eine wahrscheinlich von einer zweiten bisher nicht festgestellten Sulfonsäure des Pseudocumols herstammt. Mit zwei dieser Säuren konnten meine beiden Sulfaminsäuren identisch sein. Das Hauptprodukt erhielt ich nicht, wohl aber stimmen die Schmelzpunkte der Nebenprodukte mit denen meiner Säuren überein, und die bei 232° schmelzende Säure bildet auch ein strahlenförmig krystallisirendes Kaliumsalz.

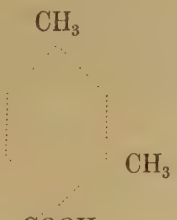
In einem zugeschmolzenen Glasrohre erhitzte ich die Sulfaminsäure der flüssig bleibenden Sulfonsäure 3 Stunden lang mit Salzsäure auf 180 bis 185° und destillirte darauf das Product der Einwirkung mit Wasserdämpfen. Die übergehende Säure wurde mit kohlensaurem Natron eingedampft und mit Salzsäure abgeschieden. Wieder erhielt ich die bei 126° schmelzende Xylylsäure.

Da ich vom Metaxylyl ausgegangen war, so war für die Methylgruppen in dem entstandenen Kohlenwasserstoff nur die Stellung:

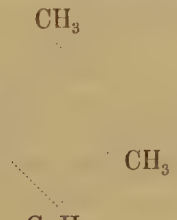


möglich; für die Aethylgruppe hingegen war die Stellung unbestimmt. Da ich zwei ganz verschiedene Salze und Sulfamide ergebende Sulfonsäuren erhalten hatte, so war es möglich, dass sich zwei Kohlenwasserstoffe gebildet hatten, bei denen die Stellung der Aethylgruppe eine verschiedene war, oder dass sich ein Kohlenwasserstoff gebildet hatte, bei welchem die Sulfongruppe in zwei verschiedene Stellungen eintreten kann. Um hierüber entscheiden zu können, habe ich, wie vorher besprochen, den aus dem Sulfamid der

krystallisirten Sulfonsäure abgesprengten Kohlenwasserstoff durch Salpetersäure oxydirt und hierdurch die Carboxylgruppe und die Stellung der Aethylgruppe eintreten lassen. Da ich die Xylylsäure

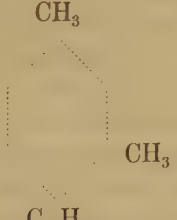


erhalten hatte, so musste der Kohlenwasserstoff



gewesen sein.

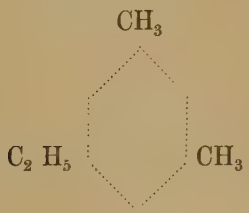
Ferner habe ich aus der Sulfaminsäure der flüssigen Sulfonsäure durch Salzsäure ebenfalls Xylylsäure abgesprengt, wodurch ich den Nachweis geführt habe, dass sich nur ein einziger einmal aethylirter Kohlenwasserstoff



gebildet hatte, bei dessen Behandlung mit Schwefelsäure die SO_3H-Gruppe in zwei verschiedenen Stellungen eintritt.

Zusammenstellung der bisher bekannten aethylirten Xylole.

Wie ich schon früher bemerkt habe, sind einmal aethylirte Xylole bereits dargestellt worden, und zwar gewann Jacobsen[1]) ein Dimethylaethylbenzol von der Stellung:



als Nebenproduct bei der Bereitung des Mesitylen aus Aceton, Methylaethylketon (CH_3 CO C_2 H_5) und Schwefelsäure. Der Siedepunkt lag zwischen 180 — 182° und die Oxydation ergab hauptsächlich Mesitylensäure und wenig Uvitinsäure.

Einen isomeren Kohlenwasserstoff C_{10} H_{14} will Holtmeyer[2]) erhalten haben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf käufliches Aceton, also wesentlich durch dieselbe Darstellungsweise, welche Jacobsen angegeben hat. Den Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs bestimmt Holtmeyer zwischen 193 — 195° und er stellte ein in fettglänzenden Nadeln krystallisirendes sulfonsaures Baryumsalz dar, welches er analysirte. Ueber die Oxydation des Kohlenwasserstoffs giebt Holtmeyer an, dass sich bei derselben der Geruch nach Buttersäure bemerkbar macht, und dass sich eine Säure bilde, welche ein in Warzen krystallisirendes Baryumsalz liefert. Die Säure selbst

---

[1]) Berl. Ber. 7. 1432.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1867. 689.

wird nicht beschrieben und auch ihr Schmelzpunkt nicht bestimmt.

Da der Siedepunkt von Holtmeyer's Kohlenwasserstoff so bedeutend von dem von Jacobsen angegebenen abweicht, ja überhaupt von fast allen Kohlenwasserstoffen der Höhe C_{10} H_{14}, denn nur die Tetramethylbenzole zeigen ähnlich hohe Siedepunkte, da ferner die durch Oxydation entstandene Säure nicht Mesitylensäure sein kann, weil das mesitylensaure Baryum in schönen Prismen krystallisirt und nicht in Warzen, und da endlich das Auftreten von Buttersäure unerklärlich ist, so glaube ich, dass dem Kohlenwasserstoffe Holtmeyer's merkwürdige Verunreinigungen beigemengt waren. Wenn man von der Analyse absehen will, so könnte man des hohen Siedepunktes wegen annehmen, dass der Kohlenwasserstoff nicht C_{10} H_{14}, sondern C_{11} H_{16}, oder ein Gemenge von C_{10} H_{14} und C_{11} H_{16} gewesen ist. Die Entstehung eines solchen Kohlenwasserstoffes ist sehr leicht möglich, denn auch Jacobsen[1]) erhält bei seiner Condensation höherer Ketone ein Methyldiaethylbenzol und ein Triaethylbenzol, also C_{11} H_{16} und C_{12} H_{18}. Das durch den characteristischen Geruch constatirte Auftreten von Buttersäure oder einer ähnlich riechenden Säure, vielleicht Propionsäure, bleibt aber auch durch diese Annahme unerklärlich.

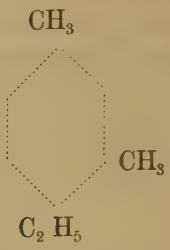
Ein Dimethylaethylbenzol, welches dem von Jacobsen dargestellten identisch ist, hat Wroblevsky[2]) erhalten und zwar aus symmetrischem Bromxylol, Aethylbromid und Natrium. Er giebt zwar den Siedepunkt etwas höher, nämlich bei 185° an, seine Oxydationsproducte stimmen aber mit den von Jacobsen angegebenen genau überein.

Von Ernst und Fittig[3]) ist ein Kohlenwasserstoff dargestellt worden aus gewöhnlichem Bromxylol, Aethylbromid

---

[1]) Berl. Ber. 7. 1435.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 192. 217.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 192.

und Natrium vom Siedepunkt 183—184°, welchen sie Aethylxylol nennen, und dem die Constitution[1])



zugeschrieben wird.

Dieser Kohlenwasserstoff musste mit meinem bei 181° siedenden Dimethylaethylbenzol identisch sein.

Ernst und Fittig stellen ein sulfonsaures Baryumsalz dar, welches nicht krystallisirt, sondern über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse eintrocknet, während meine beiden Baryumsalze schön krystallisiren, ferner geben sie an, dass sich bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs Essigsäure und eine zweibasische nicht näher untersuchte Säure gebildet hat. Da ich durch die Oxydation zu Xylylsäure bewiesen habe, dass für mein Dimethylaethylbenzol die Stellung 1. 3. **4.** die einzig mögliche ist, so muss ich annehmen, dass entweder für Ernst und Fittig's Aethylxylol die Stellung 1. 3. **4.** nicht beansprucht werden kann, oder dass dasselbe in unreinem Zustande vorgelegen hat. Für die Stellung 1. 3. **4.** spricht die Darstellungsweise, gegen dieselbe das Ausbleiben von Xylylsäure bei der Oxydation.

Sollte also das Aethylxylol dem aus Metaxylol dargestellten Dimethylaethylbenzol identisch sein, so muss ich behaupten, dass der Unterschied der Siedepunkte, sowie das Ausbleiben der Krystallisation des sulfonsauren Baryumsalzes des Aethylxylols von der Unreinheit des Aethylxylols herstammen. Das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation ist nur durch eine zuweitgetriebene

---

[1]) Beilstein 6. 809.

Reaction bis zur gewaltsamen Zersprengung des Benzolkerns erklärlich.

Die oben genannten aethylirten Xylole sind die einzig bekannten. — Xylole mit zwei und mehr Aethylgruppen sind bisher nicht dargestellt worden.

Dimethyldiaethylbenzolsulfonsäure.

$C_6H(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_3H$.

Den zwischen 180 und 190° siedenden Theil des durch die Einwirkung von Methylchlorid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstandenen Kohlenwasserstoffes schüttelte und erwärmte ich längere Zeit mit einem Gemisch von einem Theil rauchender auf zehn Theile gewöhnlicher Schwefelsäure. Die dunkelbraun gefärbte Lösung trug ich in Wasser ein und erhielt eine flüssige Sulfonsäure, welche sich weder in der Kälte, noch durch Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure krystallisiren liess.

Dimethyldiaethylbenzolsulfonsaures Baryum.

$(C_6H(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_3)_2Ba$.

Aus der Sulfonsäure stellte ich durch Behandlung derselben mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz dar, welches ähnlich dem der Sulfonsäure des einmal aetylirten Xylols in kleinen glänzenden Blättchen wasserfrei krystallisirte, welche aber nicht die scharfen rechten Winkel des ersten Salzes zeigten. Von etwa anhaftenden Beimengungen des ersten Salzes war das dimethyldiaethylbenzolsulfonsaure Baryum seiner leichteren Löslichkeit wegen durch Krystallisation gut zu trennen.

0,9175 Gr. des bei 150° getrockneten Salzes ergaben bei der Analyse durch Verbrennung:

0,35 Gr. Ba SO_4, also 0,2058 Ba.

Berechnet	Gefunden
22,46	22,43

Procent Ba.

Dimethyldiaethylbenzolsulfamid.

$C_6H(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_2NH_2$

Aus dem Baryumsalz stellte ich das Natriumsalz dar, welches zur Trockene eingedampft wurde, weil verschiedene Krystallisationsversuche nicht den gewünschten Erfolg hatten. Das Natriumsalz behandelte ich mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorids und trug das Chlorid in Ammoniak ein. Das so dargestellte Sulfamid bildete eine zuerst gelblich gefärbte Masse, welche in Wasser zwar schwer, aber doch leichter löslich war als die früher von mir beschriebenen Sulfamide. In heissem Alkohol leicht löslich, schied es sich aus demselben durch Zusatz von Wasser als nicht krystallinische harte Masse ab, welche dann in Alkohol schwer löslich war. In mässig verdünntem Alkohol durch Erwärmen gelöst, setzte es sich beim Erkalten tropfenförmig zu Boden, die Tropfen wurden bald fest und zeigten an ihrem Rande kleine sehr dünne Nadeln. Aus grossen Mengen sehr verdünnten Alkohols gelang es mir schliesslich, das Sulfamid gut zu krystallisiren, und ich erhielt es so in sehr langen haarfeinen verfilzten Nadeln, welche sich durch das ganze Krystallisationsgefäss hinzogen. Den unter 100° liegenden Schmelzpunkt genau zu bestimmen, war mir nicht möglich, da, wie ich vorher gesagt, das Sulfamid grosse Neigung hatte, sich tropfenförmig abzuscheiden, und da wahrscheinlich den scheinbar reinsten Krystallen noch solche Tröpfchen anhafteten, welche ein gleichmässiges Schmelzen verhinderten.

Dimethylaethylbenzolsulfamincarbonsäure.

$C_6H(CH_3)_2C_2H_5SO_2NH_2CO_2H$

Das Sulfamid löste ich in vielem schwach alkalischen Wasser und erhitzte es 12 Stunden mit der doppelten Gewichtsmenge übermangansauren Kalis, welches ich nach und nach eingetragen hatte, filtrirte ab und dampfte

ein. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich eine braune dickflüssige klebrige Masse ab, während aus der fast farblos bleibenden Mutterlauge nach weiterem schwachen Eindampfen sich noch Säure in kleinen Krystallschuppen abschied vom Schmelzpunkt 201°.

Die dickflüssige Masse löste ich in Aether auf, schüttelte diesen mit Barytwasser aus und schied nun wieder die Säure ab, welche jetzt zwar heller, aber noch dickflüssig erhalten wurde. Nunmehr digerirte ich die Säure mit kohlensaurem Kalk und Knochenkohle, filtrirte und dampfte bis zur Krystallisation des Kalksalzes ein.

Das dimethylaethylbenzolsulfamincarbonsaure Calcium war ziemlich schwer löslich und krystallisirte in kleinen rechtwinkligen durchsichtigen Tafeln.

Die aus diesem Kalksalz abgeschiedene Säure zeigte dieselben kleinen Schuppen und denselben bei 201° liegenden Schmelzpunkt, der vorher aus der ersten Mutterlauge heraus krystallisirten Sulfamincarbonsäure.

Dimethyldiaethylbenzol.

$C_6H_2(CH_3)_2(C_2H_5)_2$.

Einen zweiten Theil von ganz reinem mehrfach umkrystallisirten Sulfamid schloss ich mit Salzsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr ein und erhitzte circa 2 Stunden auf 200°. Der abgesprengte Kohlenwasserstoff zeigte, nachdem er gewaschen und sorgfältig getrocknet war, den constanten Siedepunkt 195°.

Obgleich dieser Kohlenwasserstoff durch die Analyse seines sulfonsauren Baryumsalzes schon bestimmt war, unterwarf ich ihn doch noch der Elementar-Analyse.

0,182 Gr. Substanz ergaben:

0,5982 Kohlensäure

0,1772 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Procent	C 90	89,6
	H 10	10,8

Die Dimethylaethylbenzolsulfamincarbonsäure schloss ich mit Salzsäure in ein schwer schmelzbares Glasrohr ein und erhitzte 4 Stunden auf 170 bis 175°. Nach dem Erkalten konnte ich schon an dem Glasrohr erkennen, dass sich etwas Kohlenwasserstoff neben den anderen Producten abgeschieden hatte. Ich destillirte mit Wasserdämpfen und benutzte als Vorlage einen Scheidetrichter, um den mit den ersten Dämpfen übergehenden Kohlenwasserstoff (Dimethylaethylbenzol) von der Säure zu trennen. Das Destillat dampfte ich mit überschüssigem kohlensaurem Kalk ein, filtrirte ab und engte bis zur Krystallisation ein. Ich erhielt so:

Dimethylaethylbenzolcarbonsaures Calcium.

$(C_6H_2(CH_3)_2C_2H_5CO_2)_2Ca$.

Das so dargestellte Kalksalz war sehr leicht löslich, so dass es sich sehr schwer krystallisiren liess. Ich erhielt es in kleinen völlig farblosen durchsichtigen Blättchen.

Nachdem ich das Salz bei 160° getrocknet hatte, unterwarf ich es der Analyse.

0,315 Gr. ergaben 0,446 Ca O, also 0,0319 Ca.

Berechnet	Gefunden
10,2	10,05

Procent Ca.

Dimethylaethylbenzolcarbonsäure.

$C_6H_2(CH_3)_2C_2H_5CO_2H$.

Diese Säure schied ich aus dem eben beschriebenen Kalksalz ab und krystallisirte sie aus sehr verdünntem Weingeist um, woraus sie sehr schön krystallisirend in kleinen silberglänzenden Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt 102°.

Die nicht mit Wasserdämpfen übergehende Säure dampfte ich zur Trockene ein, um die Spuren einbasischer

Säure zu entfernen, und erhielt einen nur sehr geringen Rückstand, welchen ich in Aether löste und durch Verdunsten des Aethers krystallisiren liess.

Die in kleinen Nadeln krystallisirende Säure — vermuthlich Dimethyldicarbon- oder Dimethylphtalsäure, reichte nur zur Bestimmung des Schmelzpunktes hin, welchen ich bei circa 204° fand.

Dimethylaethylbenzol und Dimethyldiaethylbenzol dargestellt aus Paraxylol.

60 Gr. reinen Paraxylols standen mir zur Verfügung, welche ich aus 5 Kilo käuflichen Xylols dargestellt hatte.

Wie bei der Bereitung der aethylirten Xylole aus Metaxylol verfuhr ich auch hier, doch liess ich das Aethylchlorid nur 18 Stunden auf Paraxylol einwirken und erhöhte den Druck nur durch eine Quecksilbersäule von 3 Centimetern.

Nachdem der entstandene Kohlenwasserstoff abgegossen, gewaschen und getrocknet war, fractionirte ich ihn über Natrium und fand constante Siedepunkte zwischen 180 und 185° und zwischen 190 und 195°.

Auch hier waren wieder höher aethylirte Producte entstanden, denn die letzten Reste des Kohlenwasserstoffes gingen erst bei 250° über.

Dimethylaethylbenzolsulfonsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3 H$.

Den zwischen 175 und 185° übergehenden Theil schüttelte ich mit einem Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, worin er sich sehr schwer und erst nach längerem Erwärmen auflöste.

Nachdem die Lösung in Wasser eingetragen war, bildete sich in der Kälte eine feste Sulfonsäure, welche von der Mutterlauge durch Absaugen derselben befreit und nach mehrfachem Umkrystallisiren in langen glänzenden weissen Nadeln erhalten wurde.

Dimethylaethylbenzolsulfonsaures Baryum.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 C_2 H_5 SO_3)_2 Ba.$

Durch Behandlung der in Wasser gelösten Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryt konnte das Baryumsalz dargestellt und leicht krystallisirt werden. Es krystallisirt, analog dem Baryumsalz des einmal aethylirten Metaxylol wasserfrei in kleinen, schwer löslichen, stark glänzenden Blättern. Bis auf 180° erhitzt, zeigten die lufttrockenen Krystalle weder Verlust an Gewicht, noch an Structur und Glanz.

0,535 Gr. Substanz ergaben bei der Analyse durch Fällung:
0,22 Gr. schwefelsauren Baryt, also 0,1276 Gr. Ba.

Berechnet	Gefunden
24,3	23,9

Procent Ba.

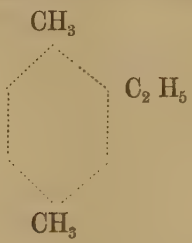
Dimethylaethylbenzol aus Paraxylol.

$C_6 H_3 (CH_3)_2 C_2 H_5$

Aus dem Baryumsalz stellte ich das Natriumsalz dar, welches zwar sehr leicht löslich war, aber doch dem Baryumsalz ähnliche Krystallformen zeigte. Das Salz wurde zur Trockene eingedampft und aus ihm der Kohlenwasserstoff abgesprengt.

Das Dimethylaethylbenzol aus Paraxylol ist eine leicht bewegliche, bei $-10°$ nicht fest werdende Flüssigkeit, deren Siedepunkt ich bei 182° gefunden habe.

Da ich vom Paraxylol ausgegangen bin, so ist für dieses Dimethylaethylbenzol nur die Stellung



möglich.

Dimethyldiaethylbenzolsulfonsäure.

$C_6 H (CH_3)_2 (C_2 H_5)_2 SO_3 H$.

Der zwischen 190 und 200° übergehende Kohlenwasserstoff wurde in einem Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure nach langem Schütteln und Erwärmen gelöst und die Lösung in Wasser eingetragen.

Ebenso wie bei dem zweimal aethylirten Metaxylol entstand hier eine flüssige Sulfonsäure, welche allen Krystallisationsversuchen widerstand.

Dimethyldiaethylbenzolsulfonsaures Baryum.

$(C_6H (CH_3)_2 (C_2 H_5)_2 SO_3) Ba$.

Das Baryumsalz wurde wie die früher beschriebenen dargestellt, war ziemlich leicht löslich und krystallisirte in grossen farblosen Tafeln.

0,6045 Gr. der bei 150° getrockneten Substanz ergaben:

0,233 Ba SO_4, also 0,137 Ba.

Berechnet	Gefunden
22,4	22,6

Procent Ba.

Dimethyldiaethylbenzol aus Paraxylol.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 (C_2 H_5)_2$.

Wie das einmal aethylirte Paraxylol, sprengte ich auch das zweimal aethylirte aus dem sulfonsauren Natriumsalz ab und erhielt es als eine farblose, in der Kälte nicht fest werdende Flüssigkeit, deren Siedepunkt ich zu 193° bestimmte.

Den Versuch, die beiden zuletzt beschriebenen Kohlenwasserstoffe zu oxydiren, musste ich aufgeben, weil mir zu wenig Material übrig geblieben war.

Tabellarische Zusammenstellung der aethylirten Xylole.

Kohlenwasserstoff.	Darstellungsweise.	Darsteller.	Stellung der Methyl- und Aethyl-gruppen.	Siedepunkt.
Dimethylaethylbenzol	Aceton, Methylaethylketon und Schwefelsäure	Jacobsen[1])	1. 3. 5.	180—182°
Dimethylaethylbenzol	Käufl. Aceton und Schwefelsäure.	Holtmeyer[2])	1. 3. 5.	193-195°(?)
Dimethylaethylbenzol	Symmetr. Bromxylol, Aethylbromid und Natrium	Wroblevski[3])	1. 3. 5.	185°
Dimethylaethylbenzol (Aethylxylol)	Gew. Bromxylol, Aethylbromid und Natrium	Ernst u. Fittig[4])	1. 3. 4.	183—184°
Dimethylaethylbenzol	Metaxylol, Aluminiumchlorid und Aethylchlorid	Löwenstein[5])	1. 3. 4.	181°
Dimethyldiaethylbenzol	Metaxylol, Aluminiumchlorid und Aethylchlorid	Löwenstein[5])		195°
Dimethylaethylbenzol	Paraxylol, Aluminiumchlorid und Aethylchlorid	Löwenstein[5])	1. 2. 4.	182°
Dimethyldiaethylbenzol	Paraxylol, Aluminiumchlorid und Aethylchlorid	Löwenstein[5])		193°

[1]) Berl. Ber. 7. 1432. [2]) Zeitschr. für Chem. 1867. 689. [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 192. 217. [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 192. [5]) Vorliegende Arbeit.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Jacobsen, spreche ich hiermit meinen Dank aus für das dem Verlaufe dieser Arbeit gewährte Interesse.

Hochachtungsvoll

Bruno Löwenstein.